

⑫ 公開特許公報(A) 平3-48748

⑬ Int. Cl.⁵G 01 N 5/02
G 21 C 19/46

識別記号

A
Z

庁内整理番号

7172-2G
7055-2G

⑭ 公開 平成3年(1991)3月1日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全7頁)

⑮ 発明の名称 Ru濃度センサ及びRu検出システム

⑯ 特 願 平1-183790

⑰ 出 願 平1(1989)7月18日

⑱ 発 明 者 新 井 祐 子 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 本 田 卓 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

Ru濃度センサ及びRu検出システム

2. 特許請求の範囲

1. 有機膜を電極表面に備えた振動子を用いたRu濃度検出用のRu濃度センサ。
2. 有機膜が合成樹脂であり、該合成樹脂が、ポリオレフィン、ポリビニル系樹脂又はシリコン系樹脂から選ばれたものであることを特徴とする請求項1記載のRu濃度センサ。
3. 有機膜を電極表面に備えた振動子をRu濃度センサとして用いて、RuO₄濃度を前記センサの周波数変化によって検出することを特徴とするRu検出システム。
4. 有機膜を電極表面に備えた振動子をRu濃度センサとして用いて、RuO₄濃度を検出するものであって、前記有機膜上でRuO₄をRuO₂として還元沈着させることによる重量増加を、振動子の共鳴周波数の変化としてとらえ、RuO₄濃度として検出することを特徴とするRu検出システム。

5. 有機膜を電極表面に備えた振動子からなるRu濃度センサを2つ備え、1つを被測定環境に、他の1つを有機膜を介してRuO₄を除去した環境に置くことにより、2つの振動子の周波数変化の差から、被測定環境におけるRuO₄濃度を測定することを特徴とするRu検出システム。

6. 有機膜を電極表面に備えた振動子を用いたRu濃度センサ、周波数カウンタ及び周波数変化の微分計算ユニットを配備したRuO₄濃度測定装置。
7. 原子燃料再処理プラントにおける、硝酸水溶液中あるいは蒸気相中のRuO₄濃度を検出するシステムにおいて、有機膜を電極表面に備えた振動子を用い、RuO₄をRuO₂として還元沈着させることによる重量増加を前記振動子の共鳴周波数の変化としてとらえ、RuO₄濃度として検出することを特徴とするRu検出システム。
8. 硝酸溶液の減圧沸騰によって、使用済原子燃料を処理する原子燃料再処理プラントにおいて、前記硝酸溶液中あるいは蒸気相中のRuO₄を感知する有機膜を電極表面に設けた振動子を用い、

共鳴周波数変化から前記 RuO_4 濃度を検出する装置を備えたことを特徴とする原子燃料再処理プラント。

9. 使用済原子燃料を硝酸溶液にて溶解する燃料溶解槽、前記原子燃料を溶解した硝酸溶液よりウラン及びプルトニウムを分離した後の廃液を濃縮する廃液蒸発缶、前記廃液蒸発缶から分離された硝酸溶液を蒸留する酸回収蒸発缶、該硝酸溶液から本プロセスにおいて再使用する硝酸に精製する酸回収精留塔、及び高レベルあるいは低レベル放射性廃液を貯蔵する廃液貯槽とを備えた原子燃料再処理プラントにおいて、前記溶解槽、廃液蒸発缶、酸回収蒸発缶、酸回収精留塔及び廃液貯槽の少なくとも1つに、 RuO_4 を感知する有機膜を電極表面に設けた振動子を用い、共鳴周波数変化から前記 RuO_4 濃度を検出する装置を備えたことを特徴とする原子燃料再処理プラント。

10. 使用済原子燃料を硝酸溶液にて溶解する燃料溶解槽、前記原子燃料を溶解した硝酸溶液より

ウラン及びプルトニウムを分離した後の廃液を濃縮する廃液蒸発缶、前記廃液蒸発缶から分離された硝酸溶液を蒸留する酸回収蒸発缶、該硝酸溶液を再使用する硝酸に精製する酸回収精留塔、及び高レベルあるいは低レベルの放射性廃液を貯蔵する廃液貯槽とを備えた原子燃料再処理プラントにおいて、前記溶解槽、廃液蒸発缶、酸回収蒸発缶、酸回収精留塔及び廃液貯槽の少なくとも1つに RuO_4 を感知する有機膜を電極表面に設けた振動子を用い、共鳴周波数変化から前記 RuO_4 濃度を検出する装置を備え、かつ前記廃液蒸発缶、酸回収精留塔の少なくとも1つに硝酸溶液の減圧沸騰装置を設けたことを特徴とする原子燃料再処理プラント。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、 Ru 濃度センサ及びそれを用いた Ru 検出システムに係り、特に、原子燃料再処理プラントにおける RuO_4 を検出・測定するシステムに関する。

〔従来の技術〕

従来、 RuO_4 の分析法については、アナリティカ・ケミストリー、第33巻(1961年)第886～888頁 (Anal. Chem. Vol. 33 (1961) P. 886～888) において論じられている。

これによると、液中の RuO_4 の分析には、試料液中の RuO_4 を四塩化炭素 (CCl_4) にて溶媒抽出し、 RuO_4 のみを分離し、これを比色分析法あるいは誘導プラズマ発光分析 (ICP) 法等により定量分析するという方法が一般的にとられている。気相中の RuO_4 の分析も、そのままの状態での分析は極めて困難であり、試料ガス中に窒素 (N_2) ガスなどをキャリアガスとして吹込み、試料ガスを CCl_4 に通じて、試料ガス中の RuO_4 を CCl_4 にトラップした後、これを ICP 等により定量するという方法がとられる。

但し、この方法によると気相中の RuO_4 を系外に追い出すため、系内の RuO_4 の気液平衡をかき乱され、液相から気相への RuO_4 の新なる移行が生ずる可能性があり、実際に気相中に存在していた RuO_4 、

量よりも、多く見られる可能性がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記従来技術は、液相、気相中ともに実環境から試料中の RuO_4 をいったん CCl_4 中に抽出する分離操作が必須であり、また、分離された RuO_4 を比色分析法あるいは ICP にて分析するために分離液を前述の分析のための装置にセットする必要があるため、ある系の RuO_4 をその場でその時点にて直接測定し、定量分析するという点については配慮されておらず、しかも、バッチ式の測定であったので連続測定には難点があり、 RuO_4 の濃度を時々刻々とモニタすることができないという問題点があった。

また、 RuO_4 を CCl_4 にて抽出する方法は、 CCl_4 の安定性から温度が約 80°C を超えると分解するため、室温付近の操作が安全であり、室温以上の高温とりわけ約 80°C 以上では適用できないという問題点があった。

さらに、分離操作後の定量分析法としては ICP が最も一般的に行われているが、 Ru としての検

出感度は $0.05\text{mg}/\ell$ であり、ICPを適用しても、 $0.05\text{mg}/\ell$ 以下のRuを検出することができないという問題点があった。

例えば、原子燃料再処理プラントのように、硝酸溶液中に存在する使用済の原子燃料から生ずる核分裂生成物のなかのRu化合物が、酸化されて前記硝酸溶液中あるいは蒸気相中に RuO_4 として存在すると、構造材料であるステンレス鋼の腐食が著しく加速される懸念があり、前記 RuO_4 濃度を検出することは前記再処理プラントの保守・管理の点から重要な技術課題といえる。

しかし、前記従来技術では実環境中における前記 RuO_4 濃度をリアルタイムでその場で測定することができないという問題点があった。しかも、前記ステンレス鋼の腐食に対しては、 10^{-3}ppm のオーダーの RuO_4 の影響をも考慮することでより安全性が向上すると考えられるが、前記従来技術では検出感度に問題があった。

本発明は、 RuO_4 濃度を「その場」で高感度（ $\sim 10^{-8}\text{g}$ ）に検出する濃度センサ並びに検出シス

テムを提供とすることを目的とし、さらにリアルタイムでの RuO_4 濃度モニタリング装置を備えたプラントを提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本発明では、 RuO_4 濃度検出用のRu濃度センサとして、有機膜を電極表面に備えた振動子、特に水晶振動子を用いたものであり、また、Ru検出システムとして、上記Ru濃度センサを用いて RuO_4 の濃度を検出することとしたものである。そして、上記Ru検出システムにおいては、振動子の電極表面に備えた有機膜で RuO_4 を RuO_3 に還元し沈着させることによる重量増加を、前記水晶振動子の共鳴周波数の変化としてとらえ、 RuO_4 濃度として検出することとしたものである。また、前記Ru検出システムに用いる RuO_4 濃度測定装置としては、有機膜を電極表面に備えた振動子を用いたRu濃度センサ、周波数カウンタ及び周波数変化の微分計算ユニットを配備することとしたものである。

さらに、上記の他の目的を達成するために、本

発明の原子燃料再処理プラントとしては、硝酸溶液の減圧沸騰によって、使用済原子燃料を処理する原子燃料再処理プラントにおいて、前記硝酸溶液中あるいは蒸気相中の RuO_4 を感知する有機膜を電極表面に設けた振動子を用い、共鳴周波数変化から前記 RuO_4 濃度を検出する装置を備えることとしたものである。

次に、本発明を詳しく説明する。

本発明では振動子の共鳴周波数変化（ Δf ）が電極の重量変化（ Δm ）に比例するという原理を用いている。この関係を(1)式に示す。

$$\Delta f = \frac{f^2}{S \rho K f} \Delta m \quad (1)$$

ここに、S：電極面積、 ρ ：水晶密度、Kf：周波数定数、f：共鳴周波数

電極は通常、金あるいは銀が用いられているが、この表面に有機膜を塗布する。有機膜を RuO_4 を含む環境に置くと、 RuO_4 は有機膜により還元され、 RuO_3 が生成、沈着する。この沈着速度は RuO_4 の濃度に比例する。したがって、 Δf の時間に対する

変化（微分値）をとることにより、 RuO_4 の濃度を知ることができる。

上記の有機膜としては、通常合成樹脂膜が用いられ、特に、ポリエチレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル等のビニル系樹脂及びシリコン系樹脂が好適に用いられる。

〔作 用〕

RuO_4 は極めて酸化性の強い化学物質であるため、有機物を接触すると、相手を酸化する過程で自己還元し、 RuO_3 なる安定酸化物として固着する性質を有する。したがって、電極は沈着により重量増加し、それとともなって水晶振動子の共鳴周波数が変化することになる。前記したように、周波数変化（ Δf ）は重量増加（ Δm ）に比例するので、 Δf の時間変化から、 RuO_4 の生成量ひいては RuO_4 濃度を知ることができる。

ところで、この周波数変化は周波数カウンタによりとらえることができ、さらに共鳴周波数との差分ならびに時間変化は別途、微分計算ユニットを備えれば計算が可能である。この周波数変化は

1つの水晶振動子を用いれば計算し得るが、次のように2つを用いる方式をとると一層、精度よく計測できる。即ち、1つは RuO_4 を含む被測定環境に、他の1つは RuO_4 を有機膜等により除去した環境に置く。このようにして両者の周波数変化の差分をとると、 RuO_4 以外の影響、たとえば、水分の吸着等の汚染や、電極上有機膜の劣化、あるいは温度変化にともなう周波数変化を相殺することができ、 RuO_4 の還元にとまなう。有機膜上への RuO_4 沈着重量分のみを検出できる。

更に、 RuO_4 濃度検出系にコンピュータによるデータ処理系を加えることにより、一定時間毎の RuO_4 濃度のモニタだけでなく、任意期間における RuO_4 量を算出することができ、 RuO_4 による材料損傷の度合いが予測されるとともに、効率の良い防食対策を施す指標とすることができる。

振動子としては、水晶振動子が好ましいが、他に圧電素子が用いられる。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を図面により説明するが、

RuO_4 , $1.3 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^3/\text{Hz}$ に相当する。

RuO_4 は分子量の比が $\text{RuO}_4/\text{RuO}_2 = 165.07/133.7$ であるので、得られた RuO_2 量に $165.07/133.7$ を掛けた値が RuO_4 量に相当する。また、得られた RuO_2 と RuO_4 のモル数は等しいので、得られた RuO_2 量をモル濃度表示すれば、これは RuO_4 のモル濃度を表わしているものと同じである。

また、コンピュータ8により周波数変化を RuO_4 、あるいは RuO_2 の重量に換算し、更に被測定系の容量と水晶振動子の面積から濃度が算出され、一定時間毎の RuO_4 濃度がディスプレイに表示され、同時にプリンタに印字される。

本実施例によれば、被測定系から試料をサンプリングすることなく、 RuO_4 濃度を実環境中でその場で測定でき、且つ RuO_4 濃度のリアルタイムでのモニタリングが可能となる。

実施例2

第3図は2つの水晶振動子を用いた例である。1つは RuO_4 を含む被測定対象の環境に設置してあ

本発明はこれらに限定されない。

実施例1

第1図は Ru 濃度センサの断面図である。第1図に示される水晶振動子5の水晶板1として、例えばATカット、共鳴周波数4.19 MHz、周波数定数 $1.67 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Hz}$ のものを用いて、ルテニウム四酸化物 (RuO_4) を含む環境中に設置し、第2図に示されるような周波数測定装置の周波数カウンタ7より、水晶振動子5の周波数を計測する。

水晶振動子5をスピナー上に固定し、この表面にポリエチレンの溶融液を滴下し、回転塗布し乾燥させ、ポリエチレン膜を形成する。ポリエチレン膜を形成させた水晶振動子を RuO_4 を含む環境中に暴露するとポリエチレン膜上に RuO_4 が還元されてルテニウム二酸化物 (RuO_2) の固体として吸着し、吸着した RuO_2 量に対応した分だけ、水晶振動子5の周波数が増加する。この周波数変化を測定することにより、 RuO_2 の量を定量することができる。

この水晶振動子の場合、周波数変化1 Hz当り

る。他の1つは有機膜で全体をおおわれたチャンパー内に設置してある。 RuO_4 はこの有機膜で除去されるので、チャンパー内は RuO_4 のみ除去され、他の環境因子は外部と同じになっている。この2つの振動子の周波数変化を同時に測定すると、差分は RuO_4 の影響のみとなる。この差を周波数カウンタで測定することにより RuO_4 濃度を計測できる。

本実施例によれば、水晶振動子を1つ用いる方式よりもさらに精度のよい RuO_4 濃度の検出が可能となる。

実施例3

液相中の RuO_4 を検出する場合、第4図に示すように有機膜3を被測定系15の溶液18に接するように、水晶振動子5は固定板17にOリングにて固定し、さらに後方から少し真空引きをして密着させる。液面に接した水晶振動子5はエネルギー損失を考慮して、ネットワークアナライザ16により励振させる。ここでリード線4には高耐食性の材料例えばAu、Ptを用いる。

本実施例によれば、液相中の RuO_4 を検出するこ

とが可能となる。

実施例 4

第5図は、実施例3と同様に、液相中の RuO_4 を検出するシステムを示す。電極2及びリード線4にAuあるいはPtを用いた水晶振動子5を被測定系15の溶液18の中に直径浸漬しネットワークアナライザ16により強励して励振させて、溶液中の RuO_4 重量を周波数カウンタ7により測定する。

実施例 5

第6図は本発明に係る原子燃料再処理プラントのシステムブロック図及び第7図は各機器からなる構成図である。使用済原子燃料はブロック図に示す工程を経て処理される。

使用済原子燃料は貯蔵池（図示せず）に入れられ、相当の期間貯蔵され、燃料中の放射能が減衰してから処理される。ステンレス鋼やジルカロイにより被覆された軽水炉用燃料の場合は、小片に切断し、溶解工程で溶解槽19にて酸化物燃料だけ溶解し被覆管は固体廃棄物として除去する。溶解は沸騰硝酸中で行われる。燃料溶解液は共除染

工程に送られ、ウラン、プルトニウムが溶解液より分離される。この分離は有機溶媒にて抽出され、ウラン、プルトニウムは有機相に移行し、核分裂生成物は水相に残留する。この水相は高放射性廃液処理工程へ送られる。

ウラン、プルトニウムを分離した後の高放射能廃液は濃縮するための廃液蒸発缶20に送られる。この蒸発缶20から分離された硝酸溶液からさらに廃液を除去するとともに硝酸を回収する蒸発缶21に送られる。この硝酸溶液から再使用する硝酸として精製する酸回収精留塔22に送られ、回収された硝酸は再使用される。前述の硝酸溶液を回収した残渣は高レベル又は低レベルの放射性廃液を貯蔵する廃液貯槽に貯槽される。23は高レベル廃液貯槽である。

以上の燃料溶解槽19、廃液蒸発缶20、酸回収蒸発缶21、酸回収精留塔22及び廃液貯槽23の各機器は核分裂生成物の Ru イオンを含み、腐食が促進されるので、実施例1、2、3及び4と同様に RuO_4 検出装置が設けられる。この RuO_4 検出装

置には第1図に示すセンサが用いられる。いずれの機器も硝酸溶液を入れるオーステナイト系ステンレス鋼からなる容器となっているので、この硝酸溶液中あるいは硝酸蒸気中に RuO_4 を検出するセンサが設けられる。

以上のように、各機器に RuO_4 検出装置を設けることにより各機器における腐食の度合いが予測され、各機器の防食を実施する指標となり効率のよい防食が図られる。核分裂生成物の Ru は放射能を有するので、その取扱いが問題であるので分析の試料採取には特別な装置が必要となるが、本実施例では試料の採取が必要ない。

〔発明の効果〕

本発明によれば、高感度で RuO_4 濃度を「その場」で検出することができる。この方式を原子燃料再処理プラントに適用すれば、プラント内における Ru の挙動をとらえ、同プラントの健全性向上に効果的である。また、 RuO_4 による材料損傷に対する対策も効果的に実施できる。

更に、本発明により、被測定系が減圧された系

であっても支障なく RuO_4 濃度測定ができるので、硝酸溶液の減圧沸騰によって使用済原子燃料を処理する場合に好適である。また、本発明は試料をサンプリングすることなく、その場で RuO_4 濃度を測定できるので、試料の採取が困難な、放射能を有する環境において好適な RuO_4 濃度検出法である。

更に、本発明によると RuO_4 濃度を従来になく高感度で「その場」で検出できることから、例えば使用済原子燃料再処理プラントにおいて、特に厳しい腐食環境になり得る、燃料溶解槽、廃液蒸発缶、廃液濃縮缶、廃液貯槽、硝酸回収蒸発缶、硝酸回収精留塔等に適用すれば、これらの機器の防食対策を効果的に実施できるので、腐食による障害が回避され、原子燃料再処理プラントの操業の安定化につながり、信頼性の高い原子燃料再処理プラントとなる。

4. 図面の簡単な説明

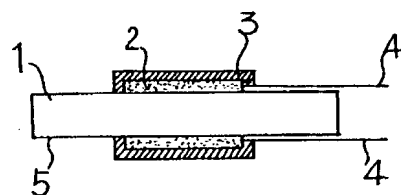
第1図は本発明の Ru 濃度センサを示す断面図、第2図は測定システムの一例を示す回路図、第3図は水晶振動子を2つ用いた方式による測定シス

テムの一例を示す全体構成図、第4図及び第5図は液相中のRuO₄検出システムの一例を示す全体構成図、第6図は本発明に係る使用済原子燃料の再処理プラントにおける処理工程図、第7図は再処理プラントの各機器システムを示す概略図である。

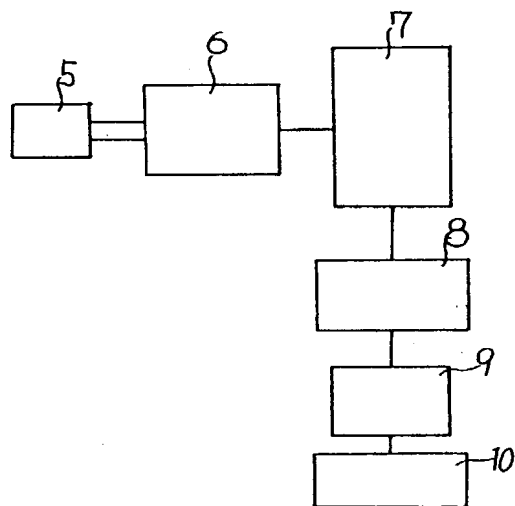
1…水晶板、2…電極、3…有機膜、4…リード線、5…水晶振動子、6…発振回路、7…周波数カウンタ、8…コンピュータ、9…ディスプレイ、10…プリンタ、11…有機膜チャンバ、12…D/Aコンバータ、13…レコーダ、14…電極、15…被測定室、16…ネットワークアナライザ、17…固定板、18…溶液、19…溶解槽、20…廃液蒸発缶、21…酸回収蒸発缶、22…酸回収精留塔、23…高レベル廃液貯槽

特許出願人	株式会社	日立製作所
代理人	中本	宏
同	井上	昭

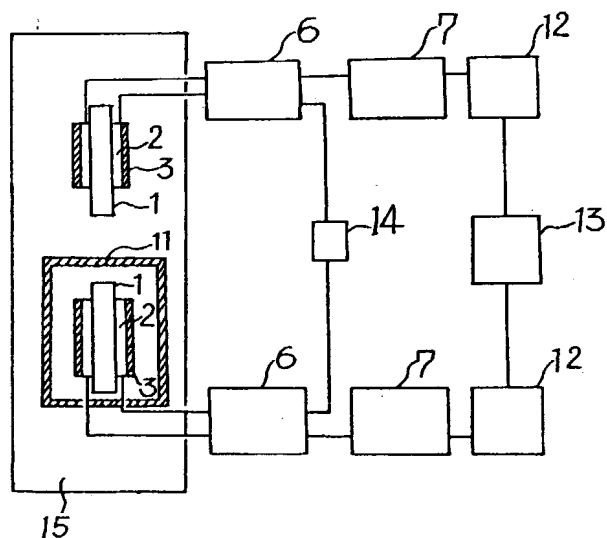
第1図



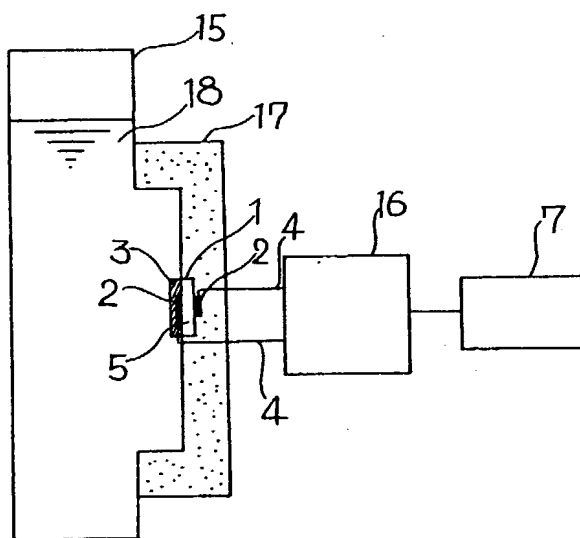
第2図



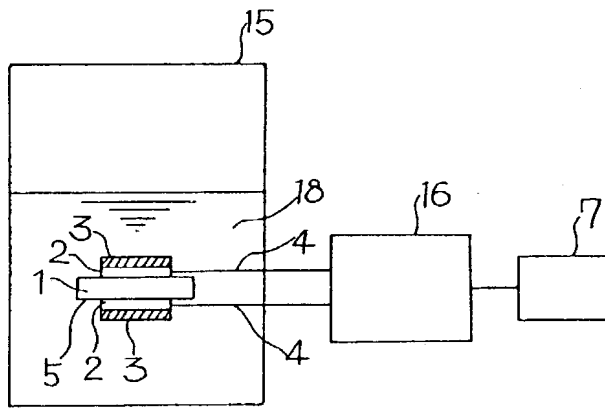
第3図



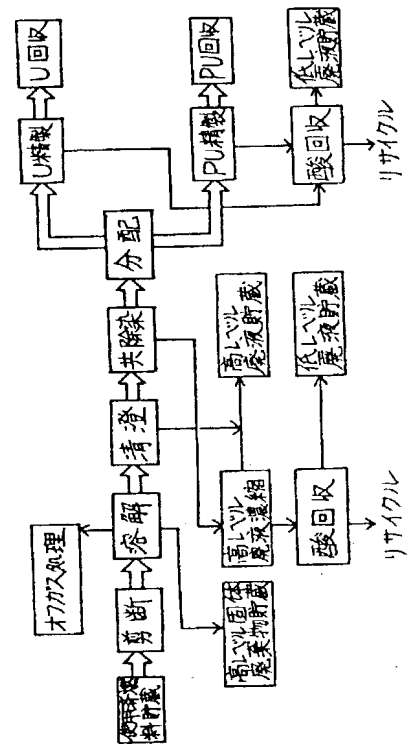
第4図



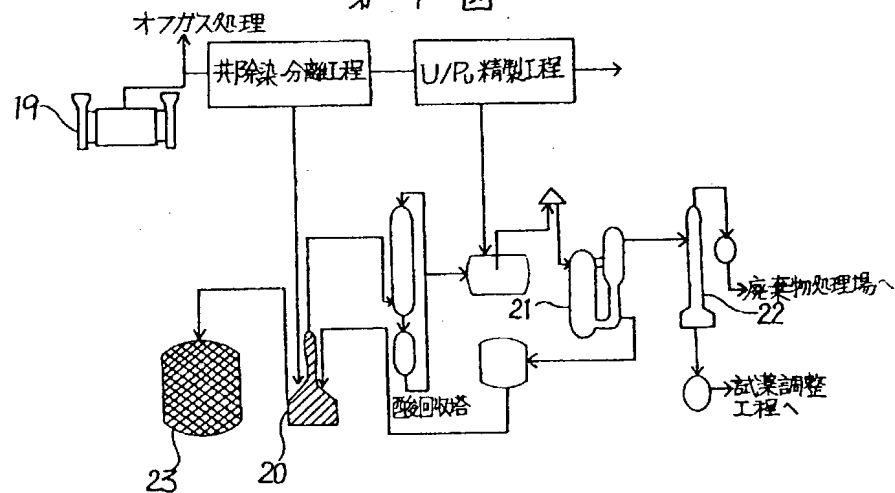
第 5 図



第 6 図



第 7 図



File: JPAB Mar 1, 1991

PUB-NO: JP403048748A DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03048748 A
TITLE: SENSOR FOR CONCENTRATION OF RU AND SYSTEM FOR DETECTING RU
PUBN-DATE: March 1, 1991
INVENTOR-INFORMATION: ARAI, YUKO ; HONDA, TAKU
US-CL-CURRENT: 73/24.01; 73/61.49, 73/866
INT-CL (IPC): G01N 5/02; G21C 19/46
ABSTRACT:

PURPOSE: To detect the concn. of RuO₄ on the spot with a high sensitivity by using a crystal resonator having org. films on electrode surfaces.

CONSTITUTION: The RuO₄ is a chemical material having a high oxidative property and, therefore, if org. matter 3 is brought into contact therewith, the RuO₄ is self-reduced in the process of oxidizing the other and is fixed as the stable oxide of RuO₂. The weight of the electrodes 3 is, therefore, increased by deposition and the resonance frequency of the crystal resonator 5 is changed accordingly. Since the frequency change is proportional to the weight increase, the amt. of the RuO₂ formed and eventually the concn. of the RuO₄ are known from the change of the frequency with time. This frequency change can be detected by a frequency counter and the calculation of the difference from the resonance frequency and the change with time is possible if a differential calculation unit is separately provided. The 'on-the-spot' calculation of the concn. of the RuO₄ with the high sensitivity is thus possible.

File: DWPI Mar 1, 1991

DERWENT-ACC-NO: 1991-106301
DERWENT-WEEK: 199115
COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD
TITLE: Ruthenium concn. sensor for detecting oxide concn. - consisting of organic membrane pref. synthesised resin e.g. polyolefin, provided on electrode surface
PRIORITY-DATA: 1989JP-0183790 (July 18, 1989)
PATENT-FAMILY:
PUB-NO PUB-DATE
JP 03048748 A March 1, 1991
INT-CL (IPC): G01N 5/02; G21C 19/46
ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03048748A
BASIC-ABSTRACT:

A Ru concn. sensor is claimed for detecting RuO₄ concn. using an oscillator where na organic membrane is provided on the surface of an electrode. The organic membrane is pref. made of a synthesised resin such as polyolefin, polyvinyl type resin or silicon type resin. Ru detection system where the above mentioned Ru concn. sensor is used for detecting the RuO₄ concn. from the frequency change of the sensor, where RuO₄ is reduced organic membrane the resulting wt increase is detected by the change of the resonance frequency of the oscillator. Ru concn. sensors are provided in duplicate and one is installed in the environments to be measured, and the other is installed in an environment from where RuO₄ is removed so taht the RuO₄ concn. in the environment to be measured is measured from the difference of the frequency change between two oscillators.

USE/ADVANTAGE - The RuO₄ concn can be detected on the spot with high sensitivity. The sensor is useful for atomic fuel reprocessing plant.